PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-104886

(43) Date of publication of application: 15.05.1987

(51)Int.CI.

C09J 3/14 // C08F265/06 C08L 33/02

(21)Application number: **60-244993**

(71)Applicant:

NITTO ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing:

31.10.1985

(72)Inventor:

MOROISHI YUTAKA

SUGII TETSUJI NODA KEN

SATSUMA MICHIO

(54) PRODUCTION OF PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION DISPERSED IN WATER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition having excellent adhesivity, cohesivity, anti-repulsion property, etc., by polymerizing an acrylic monomer mixture in the absence of an emulsifier to obtain an aqueous dispersion having a specific polymer concentration and adding the above monomer mixture and water dropwise to the dispersion keeping the above concentration thereby polymerizing the monomer mixture.

CONSTITUTION: A monomer mixture consisting of (A) 90W99.5(wt)% main monomer composed mainly of 1W14C alkyl (meth)acrylate (preferably ethyl acrylate, etc.) and (B) 10W0.5% ethylenic unsaturated carboxylic acid (e.g. acrylic acid) is polymerized in an aqueous medium without using an emulsifier to obtain an aqueous dispersion having a polymer concentration of 50W60%. 1W3pts.wt. of the above monomer mixture based on 1pt.wt. of the polymer in the aqueous dispersion is continuously dripped to the dispersion together with a specific amount of water in a manner to maintain the overall polymer concentration to 50W65% and is polymerized to obtain then objective composition. Usually, potassium persulfate, etc. is used as a water-soluble polymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

```
L37 ANSWER 89 OF 125 HCA COPYRIGHT 2001 ACS
   107:177622 HCA
ΔN
    Water-dispersed pressure-sensitive
TI
    adhesive compositions
    Moroishi, Yutaka; Sugii, Tetsuji; Noda, Ken; Satsuma, Michio
TN
    Nitto Electric Industrial Co., Ltd., Japan
PA
    Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
    CODEN: JKXXAF
    Patent
DT
LA
    Japanese
IC
    ICM C09J003-14
ICA C08F265-06; C08L033-02
    38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
    Section cross-reference(s): 35
FAN.CNT 1
                    KIND DATE
    PATENT NO.
                                         APPLICATION NO. DATE
     ______
                                          ------
                                                          ------
    JP 62104886 A2 19870515
PΙ
                                         JP 1985-244993 19851031
                     B4 19931018
    JP 05074634
AB
    The title compns. with good moisture resistance and high
    adhesive strength are prepd. by polymg. a mixt. of
    90-99.5% monomers mainly C1-14 alkyl (meth)acrylates and 0.5-10%
    ethylenically unsatd. carboxylic acids in aq. media free of
    emulsifying agents to give 50-65% polymer content, and further
    polymg. with continuous dropwise addn. 1-3 times previous amt. of the same
    monomer mixts. and H2O to give a dispersion with polymer content
    50-65%. Thus, 120 parts 53:45:2 2-ethylhexyl acrylate
    -Et acrylate acrylic acid mixt. was added
    over 3 h to 100 parts H2O contg. 0.6 part K2S2O8 at 80.degree. under N
    until 54% polymer content, mixed over 5 h with 240 parts of the same
    monomer mixt. and 200 parts H2O at 80.degree., and held 2 h at 80.degree.
    to give an aq. dispersion with polymer content 54.5%
    and having adhesive strength 880 g/20 mm,
    cohesive strength (time for two bonded Bakelite plates
    to sep. under 1-kg load) .gtoreq.1000 and 500 min, at 40 and 80.degree.,
    and repelling resistance of 0.3-mm Al plate adhered on 50 mm cylinder
     (after 24 h at 40.degree.) 0.2 mm, vs. 860, 700, 50, and 1.5, resp., for
    an adhesive prepd. in one step.
ST
    water dispersion pressure sensitive
    adhesive; acrylic pressure sensitive
    adhesive; two stage polymn acrylic adhesive; moisture
    resistance acrylic adhesive dispersion
    Water-resistant materials
IT
        (pressure-sensitive adhesive, aq
        . dispersions of acrylic copolymers as)
IT
    Adhesives
        (pressure-sensitive, acrylic copolymer aq
        . dispersions, with good moisture resistance and high
       adhesive strength, by two-stage polymn. without
       emulsifying agent)
ΙT
    Polymerization
       (two-stage, of acrylic monomers without emulsifiers, for
       pressure-sensitive adhesives)
    25085-41-0, Acrylic acid-butyl acrylate-vinyl
IT
    acetate copolymer 37685-40-8, Acrylic acid
    -ethyl acrylate-2-ethylhexyl acrylate
    copolymer
    RL: USES (Uses)
        (aq. dispersions, for pressure-
       sensitive adhesives, by two-stage polymn. without
       emulsifying agent)
```

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

昭62 - 104886 @ 公 關 特 許 公 報 (A)

磁公開 昭和62年(1987)5月15日

	O						
#	Č	09 08 08	F	3/14 265/06 33/02			

識別記号 JDH MQM JDD

广内效理番号 7102 - 4J

7167-41

発明の数 1 (全6頁) 審査請求 未請求

②発明の名称

の代 理 人

Sillat Cl 4

水分散型感圧性接着剤組成物の製造法

②特 244993 四60-244993

超60(1985)10月31日 邻出

裕 包発 明者 錯 石 哲 次 ほ発 明 者 杉 井 譤 明者 Œ の発 仓発 明 摩 道 夫

灰木市下穂積1丁目1番2号 茨木市下港語1丁目1番2号 茨木市下總積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内 日東電気工業株式会社内 日東電気工業株式会社内

日東電気工薬株式会社 少出 阴 人

茨木市下穂積1丁目1番2号

弁理士 袮宜元 邦夫

鲷

1.発明の名称

水分散型感圧性接着剤組成物の製造法

2.特許請求の顧問

;;)アルキル基の炭素数が1~14個の(メタ) アクリル酸アルキルエステルを主成分とする主単 遺体90~995重量おとエテレン性不飽和カル ポン酸10~0.5 重粛光との単量体混合物を、水・ 媒体中乳化剤を用いないで置合させて得られるポ リマー護度が50~65型電光の水分散液に、こ の永分散波のポリマーに対して型量比で1~3倍 量となる割合の前配同様の単量体混合物を、これ と上記水分散液のポリマーとの合計濃度が水分散 液中50~65重量%の脳囲を維持するように、 所定量の水とともに連続的に満下して重合を行わ せることを特徴とする水分散型感圧性接着剤組成 物の製造法。

3発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はアクリル系の水分散型感圧性接着剤

組成物の製造法に関する。

[従来の技術]

近年、アクリル系感圧性接着剤は、そのすぐれ た接着特性ないし耐久性から、従来の天炫ゴム系。 合成ゴム系の感圧性接着剤に代わつて広く音及し てきた。また、この種の複雑期の中でも、最近で は荷稼溶剤を使用しない水分散型のものが省資源。 環境衛生などの観点から研究開発されている。

このような水分散型の接着剤は一般に乳化量含 怯により餌製されている。すなわち、(メタ)ア クリル酸アルギルエステルを必要に応じてアクリ ル酸、スチレン、酢酸ビニルなどの改質用単重体 とともに水媒体中で乳化蛋合させることにより潤 製されており、この方法で得られる薬温で粘着性 を有するアクリル系ポリマーは、啓放気合で得ら れるポリマーに較べて比較的大きな分子量を有す るものとなるため、感圧性眩鬱剤として比較的高 い凝集力が得られることが知られている。

【 発明が解決しようとする問題点 】

しかるに、上記従来のアクリル系の水分散型接

時開昭62-104886(2)

着剤は、とれを底度の凝集力が望まれる用途に透明する場合にはなお満足できるものとはいえず、また接着箇所が比較的高温度下におかれるときには、凝集力が暮しく低下し、ほとんど使用に供しえなかつた。そこで、この週の接着剤の凝集力をさらに向上させるために、乳化重合後の型合体エマルジョンに有機溶剤タイプにおけるのと同様の外部架積剤、たとえばメラミン化合物、エポキシ化合物、金属塩などを配合する試みがはされてきた。

ところが、このような改良手及では、架橋初の 種類ないし使用量の選択に煩わしさがあり、また 架橋のための熱エネルギーも無視できないなど生 変性の面での関節があるうえに、一般に架橋が不 均一となって望福の程度に較べて破集力がそれほど大きくならず、また仮に凝集力を大きくできた としてもこれに伴って接着力の低下がみられ、結 局高接着力でかつ高軽業力を育するような感圧性 佐室剤組成物を得ることは難しかった。

さらに、上記の如き手段にて凝集力を大きくし

したがつて、この発明は、上記接着特性低下の 原因となる乳化剤を一切含まない水分散型感圧性 使着網組成物であつて、かつ外部架構剤をあえて 配合しなくても高接着力と高鍵集力とを発揮し、 その上耐反発性にすぐれたアクリル系の水分散型 の製造法 多圧性接着剤組成物を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

この発明者らは、上記の目的を達成するために 対定検討した結果、盛田接着性はリマーを付与れる 方でクリル系の単量体をもも場合、ポリマー をなく、水媒体中でであれば比較的良好が大点が ののではか得られるが、こので、大点があるが、こので、大点があるが、これでであればいった。 定性が得られるが、こので、大点があるでは、からは、大力を構造ないれて経復がたとまばで、のははずでのでは、 などとような雑に増ないれて経復があるが、 となるとはまする。 では、一方には、これでは、 のでは、 のでもるととを 知知のかる。 のでもる。 のでもるととを のである。 のでる。 のである。 のでる。 のである。 のでる。 のである。 のでる。 のでる た場合、凝集力の低下とは別に接着剤としての耐 反発性に劣つたものとなるという問題もあった。 すなわち、たとえば曲面を持つた被療体に会員板 やプラスチック板などを弱曲状態に接着させる周 逸などにあつては、温曲された金属板やプラスチ ック板に復元力が働くため、この復元力に抗しう るような耐反発性にすぐれたものであることが受 求され、この耐反発性は接着力と凝集力とのパラ ンス特性にて要されるものであるが、このような 耐反発性を高度に満足させることはできなかつた のである。

てのように、前記従来のアクリル系の水分散型 接着剤では、接着力とともに凝集力を高度に満足 し、しかも耐度発性にすぐれたものを得にくいと いう問題があつた。その上、この種の接着離は、 乳化室合時に重合体粒子の安定化のために乳化剤 を使用しているため、この乳化剤が接着剤組成物 中に混入し、その結果耐湿、耐水性に乏しいもの となって接着特性に悪影響をおよばす問題をも有 していた。

そこで、上記相反する問題を解決するべく、ポリマー歳度が65 型量のまでとされた水分散液を 調製したのちに、これにさらに前記同様の単量体 混合物を連続的に流下して第二級目の型合を行わ せるようにしてみたところ、前記ポリマー濃度が 70 選量をとされた水分散液の場合と同様に、延 集力の改善効果は認められたが、この場合単量体 最合物の滴下に伴つてやはり型合安定性が大きく 損なわれる問題があつた。

とてろが、上記第二数目の重合を行う際に、単 量体混合物とともに所定量の水を満下して、初期 の水分散板のポリマー濃度をはば維持するように 重合反応を進めるようにしたときには、重合安定 性の低下が防がれて重合中での凝集物の多盤発生 を防止できるとともに、その臨由は必ずしも明ら かではないが、上記単量体混合物だけを満下した かではないが、上記単量体混合物だけを満下した 場合と同様の凝集力の改善効果が認められ、しか も接着力や耐反発性の良好な水分散液が得られる という事実が判明した。

この発明は、以上の知見をもとにしてさらに検

į

i

特開昭G2-104886(3)

すなわち、上記との発明の方法によれば、乳化 利を用いない配合手法を採用しているにもかかわらず、凝集物の少ない安定な水分散液を得ること ができ、しかもこの水分散液は乳化剤を含まない ため耐湿、耐水性にすぐれ、またその凝集力が大 きくて経費力や耐度発生も満足するすぐれた感圧

主型量体とエテレン性不飽和カルボン酸との使用割合としては、主単量体が90~99.5 重量%、エテレン性不飽和カルボン酸が10~0.5 重量%ととなるような割合とすべきである。後者のカルボン酸が0.5 重量をに満たないときは接着力が低下

性技者所組成物となるという特徴を有するもので ある。

なお、この明細書において、(メタ)アクリル酸とあるはアクリル酸および/またはメタクリル酸を、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとあるはアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを、(メタ)アクリレートとあるはアクリレートおよび/またはメタクリレートを、それぞれ意味する。

[発明の構成・作用]

この発明においては、まずアクリル系の単像体 混合物を用いて、これを水媒体中乳化剤を用いないで重合させることにより、ポリマー濃度が50~65里像糸の水分散液を調製する。ここで用いる上記の単葉体混合物とは、アルギル藍の炭系数が1~14個の(メタ)アクリル酸アルギルエステルを主成分とする主単量体と、エチレン性不飽和カルボン酸とからなるものである。

主単量体としての(メタ)アクリル酸アルテル エステルとしては、接着特性の観点から、アルキ

し、また10国最多を超えてしまうと登合安定性 が損なわれて或合中に凝集物が多く生成するため、 不適当である。

このような主単量体とエテレン性不認和カルボン酸とからなる単量体混合物は、いうまでもなく、そのコポリマーが感圧接着性を示すようにガラス 転移点が250 下以下となるような組成とされる。 このような組成とされることにより、高疑集力であるとともに高接着力であり、また耐反発性の良好な感圧性接着剤組成物の調製が可能となる。

この単量体程合物の水媒体中での重合は、通常水に重合開始剤としての過硫酸アンモニクム、 強酸カリコムの如き過糖酸塩などからなる水溶性 閉始剤を添加格解させておき、これに単型体定合物を所定の消下速度で腐下して、通常 80~80℃で反応させるという方法で行うのがよい。 単量体 混合物を最初から一度に仕込む方法では、 重合時の発熱が大きすぎ、生異管理上の間距があるため、あまり好ましくない。

また、上記の知き水磨性開始剤を用いたときに

特開昭62-104886(4)

は、その分解により生成するイオン性末端基が水機体中での重合安定性および思合後のエマルジョンの安定性に寄与するため、乳化剤を用いなくとも重合中での凝集物の多重生成を育効に防止することができる。

このようにして得られる水分飲液は、単最体経 合物の液下屋の調節により、そのボリマー破度が 50~65 重量名の範囲となるように設度がれて いることが必要である。このボリマー機度がも5 重量%を超えてしまうな。 重合会を担えない。 では、 を用いているとにより、 重合会をが生成するため、 重合のである。また、上記がリマー機関が50 重性がより、 単端が生成でが50 重性がより、 単端が生成でが50 である。また、 上記がりていない。 でも、 である。 また、 か、 か、 か、 でも、 である。 なが、 でも、 でも、 でも、 でも、 できぬい でも、 できぬい でも、 できぬい でも、 できぬい できる。

この発明においては、かかる特定範囲のポリマ 一線度を有する水分散故に、さらに前記同様の単 量体混合物を水とともに連続的に高下して第二段

低下するため不適当であり、また50 銀量が未満となる多量の水では、凝集力の改善効果が低くなったり、さらに滴下する単便は混合物が水分敷液の表面に需留するなどの不都会があるため、やはり不適当である。

第二股目の選合は、前記水分散液を調製するために用いた型合腸始削の残りを利用して行ってもよいし、新たに上記と同様の重合開始剤を添加して行うようにしてもよい。 置合温度は、前記水分散液を調製する場合と同様の温度とすればよい。

このような第二段目の重合により得られる水分 散液は、乳化剤を用いていないにもかかわらず凝 扱物の少ない安定な性状を呈し、乳化剤を含まな いことから耐湿、耐水性にすぐれた感圧性接着剤 組成物となり、しかもこの組成物は良好な接着力 とともに改器された凝集力を有し、その上耐反発 性にもすぐれるという特徴を有している。

したがつて、この発明においては、上記の方法 にで待られる水分散液をそのまま水分散型感圧性 接着剤組成物として使用に供することができるが、 国の重合を行う。ことで用いる単量体混合物は、 前記水分散液を得るために用いた単量体混合物と 同様のものが用いられるが、その組成比までもが 同一である必要は特にない。

この第二股目の重合で簡下する単量体混合物の使用量は、離記水分散波のポリマー、つまりこのポリマーを得るために用いた単量体混合物に対して重量比で1~3倍量となる割合とする。I倍量に過たないときは、凝集力の改善効果が低くなり、また3倍弱を超えるとこれと同時に滴下する水との合計量が著しく多くなるため、重合系内の熱伝導に変化をきたしたり撹拌が困難となるなどの問題が生じ、重合業作上不利となり、いずれも不道

単量体混合物とともに滴下する水の量は、滴下 単量体混合物と前記水分散液中のポリマー、つま りこのポリマーを得るために用いた単量体混合物 との合計機度が水分散被中50~65回量多の瞬 脚を維持しうるような割合とされる。上記機度が 65 国量多を超える少量の水では、第合安定性が

この組成物には必要に応じて看色剤、充てん剤、 老化防止剤、結婚付与剤などの従来公知の添加剤 を適宜配合することができる。その配合量は適常 の量でよい。また、上記組成物はこれ単独で高接 着力でかつ海紙集力を発揮するが、凝異力のさら に一個の増大を望むならこの発明の特徴を描なわ ない顧園内で従来公知の各種外部架機剤を配合し ても差し支えない。

(発明の効果)

以上のように、この発明の方法によれば、乳化剤を用いていないにもかかわらず水分散液の生状の安定した感圧性接着剤組成物を製造できるうえに、乳化剤を含まないため乳化剤に起因した耐湿、耐水性の低下に基づく接着特性の劣化がみられず、しかも外部架横剤をあえて配合しなくても高接着力でかつ舞器幾力を発揮し、特に高温下での疑象力の低下がみられず、その上耐反発性に非常にすぐれた水分散型感圧性接着剤組成物を得ることができ、この組成物は一般の感圧性接着テープ、シート、ラベル無などの用途のはか、耐炭強性が特

ļ

特開唱 62-104886 (5)

に要求される用途に対しても非常に有用である。 {実 施 例}

以下に、この発明の実施例を記載してより具体 的に説明する。はお、以下において部とあるは盟 量都を、米とあるは重量米を、それぞれ意味する。 また、後輩力、凝集力、耐反発性およびゲル分率 は、下記の方法にて測定したものである。

く接 着 カン

25 四厚のポリェステルフィルムの両面に妖圧 性後着刺組成物を乾燥後の厚みが片面50 mとなるように装布し、100℃で3分間乾燥して両面 接着テープをつくり、 J [S 2 - 1528 により 180 度引き剝がし接着力(タ/20 = 幅)を測 定した。

〈舜 集 力〉

接着力試験と同様の両面接着テープをつくり、 これを2枚のペークライト版に25mm×25mmの 接着面積で貼り合わせ、40℃および80℃で1 限の荷型をかけてペークライト板が落下するまで の時間(分)を創定した。

記と関様の単量体混合物 2 4 0 都と、 無留水 200 部とを、 8 0 ℃の反応温度を保ちながら連続的に 5 時間かけて潜下し、海下後 8 0 ℃に 2 時間保持 して、第二股目の重合を行つた。

このようにして得られた水分散液のポリマー機 度は54.5%で、全ポリマーに対する凝集物の割 合は僅かに001%であり、この水分散液をその ままこの発明に係る水分散型感圧性接着剤組成物 とした。

比較例!

実施例1と同様の反応器に、過酸酸カリウム0.6 部を溶解してなる蒸留水100部を投入し、窒素気流下で80℃に加温したのち、実施例1と同じ単版体混合物120部を、3時間かけて違統的に満下し、満下後さらに80℃で2時間保持することにより、凝集物量が全ポリマーに対して0.01%で、ポリマー度度が54%の水分散放を得、これを水分散型感圧性接着剤提成物とした。

比較例 2

単量体混合物の使用量を360部とした以外は、

く耐反発性>

0.3 麻原のアルミニウム複の片面に感圧性接着 剤組成物を乾燥後の厚みが50 M となるように整 布し、100℃で3分間乾燥したのち、10 m × 80 m の大きさに切断して試験片をつくり、この 試験片を50 m 後のアルミニウム製門住に暴曲し て貼りつけ、その後40℃で24時間保存したと きに、試験片が円柱から浮き上がつた範髏(m) を測定した。

実 施 例 1

温度計、批件機、窒素率入物および追流冷却管を備えた反応器内に、過硫酸カリウム 0.6 部を存解してなる蒸留水 1.0 0 部を投入し、窒素気度下で 8.0 でに加湿したのち、アクリル酸 2 ーエチルヘキシル 5.3 労とアクリル酸エチル 4.5 %とアクリル酸 2 %とからなる単量体混合物 1.2 0 部を、3時間かけて運統的に消下して重合反応を行うことにより、ポリマー機関が 5.4 %の水分散液を顕緩した。

つぎに、この水分散液に、窒素気流下さらに上

比較例 I と同様にして重合反応を行ってみたが、 重合途中で多量の経集物が生成して重合反応を最 後まで進めることはできなかつた。

実施例2

実施明1と同機の反応的内に、通訊酸アンモニウム0.3 都を熔解してなる蒸留水100 都を投入し、望素気流下で80 ℃に加震したのち、アクリル酸n~ブチル88%と酢酸ビニル10%とアクリル酸2%とからなる単量体混合物 | 50 都を、5時間かけて連続的に満下して重合反応を行うことにより、ポリマー酸度が60%の水分散液を調響した。

つぎに、この水分散技に、窒素気流下80℃で、 上記と同様の単量体混合物225部と、過硫酸ア ンモニクム045部を溶解してなる蒸窗水150 郷とを、5時間かけて遅続的に溶下し、流下後80 でに2時間保持して、第二段目の重合を行つた。

このようにして得られた水分散液のポリマー酸 度は60%で、全ポリマーに対する超集物の割合 は僅かに0.02%であり、この水分散液をそのま

特間昭62-104886(6)

まるの発明に係る水分散型感圧性接着剤組成物と した。

以上の実施例 1,2 および比較例1 の各後着剤組 成物の接着力、経集力および耐反発性を調べた粧 果は、下記の第1妻に示されるとおりであつた。

い接着剤組成物であることが判る。

特許出額人 日東電気工業株式会社 代 琨 人 弁理士 苏宜元 邦 夫

麥

	後着カ	雑 集 力	(分)	耐反発性
	(g/20m帽)	40°C	30℃	(=;
実施例』	880	1,000以上	500	0, 2
比較例1	880	700	5 0	1. 5
実施例 2	1,010	1.000以上	600	0. 1

上記の 結果から明らかなように、この発明の方 法によれば、乳化剤を用いていないにもかかわら ず越集物の少ない安定な水分散型銀圧性接着剤組 成物を製造でき、この組成物は、高度着力でかつ 髙緑集力を有し、その上耐反発性に非常にすぐれ たものであり、乳化剤を含まないため耐湿、耐水 性にすぐれることと相俟つて実用価値の感めて高

Œ 88

昭和60年12月21日

1. 基件の表示

60-244993号

2. 発明の名称

水分散型態圧性接着剤組成物の製造法

3. 補正をする者

●#ヒの助き 特許出願人

大阪府灰木市下穗图1丁目1番2号

(396) 日東電気工業株式会社

鎌尾五郎

4. 代 屋

5 3 0

大阪市北区西天満4丁目 9 番 8 号 (第三西宮ビル別館)

5. 補正命令の日付

6. 補正の対

明細書の「発明の詳細な説明」

方式 新 就

7. 補正の内容 A. 明語事

(1) 第4頁第1行目:

「凝集力」とあるを「接着力」と訂正いた

日東電気工業株式会社 特許出願人

化 暉 人 弁理士 弥复元 邦夫爵

